

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 40 38 190 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 40 38 190.0
㉑ Anmeldetag: 30. 11. 90
㉒ Offenlegungstag: 13. 6. 91

㉓ Int. Cl. 5:
C 30 B 29/04
C 01 B 31/06
C 09 K 3/14
G 02 B 1/02
B 24 D 3/10
// G08C 19/36

DE 40 38 190 A 1

㉔ Unionspriorität: ㉕ ㉖ ㉗
11.12.89 US 448469 11.06.90 US 536371

㉘ Anmelder:
General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

㉙ Vertreter:
Schüler, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 6000
Frankfurt

㉚ Erfinder:

Anthony, Thomas Richard, Schenectady, N.Y., US;
Banholzer, William Frank, Glenville, N.Y., US;
Fleischer, James Fulton, Scotia, N.Y., US; Bray,
James William; Tiemann, Jerome Johnson; Bigio,
Laurence, Schenectady, N.Y., US

BEST AVAILABLE COPY

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉛ Einkristalliner Diamant sehr hoher thermischer Leitfähigkeit

㉜ Einkristalliner Diamant, der aus isotopisch reinem Kohlenstoff-12 oder Kohlenstoff-13 besteht, hat eine thermische Leitfähigkeit, die größer ist als die jeder bisher bekannten Substanz, und zwar üblicherweise um mindestens 40% höher als die von natürlich vorkommenden IIA-Diamant. Dieser Diamant kann hergestellt werden nach einem Verfahren, das die Zerkleinerung von Diamant hoher isotopischer Reinheit umfaßt, wie er durch chemisches Dampfabcheiden bei geringem Druck unter Verwendung eines isotopisch reinen Kohlenwasserstoffes in Kombination mit Wasserstoff erhalten wurde, gefolgt von der Umwandlung des zerkleinerten Diamant in einkristallinen Diamant unter Bedingungen hohen Druckes.

DE 40 38 190 A 1

Die Erfindung betrifft die Herstellung von einkristallinem Diamant außerordentlich hoher thermischer Leitfähigkeit.

5 Diamantsubstanzen mit hoher thermischer Leitfähigkeit sind bekannt. So hat z. B. ein natürlicher Diamant des Typs IIA, der durch einen sehr hohen Reinheitsgrad charakterisiert ist, eine thermische Leitfähigkeit bei 25°C (298°K) in der Größenordnung von 21 Watt/cm²·°K, was der höchste Wert irgendeines Materials ist, der vor der vorliegenden Erfindung bekannt war. Seine elektrische Leitfähigkeit ist andererseits so gering, daß sie vernachlässigbar ist.

10 Diese Eigenschaften machen Diamant zu einem ausgezeichneten Material zum Wegleiten von Wärme von wärmeerzeugenden Gegenständen oder Einheiten. Er kann als Kühleinrichtung oder Leiter benutzt werden, um Wärme von einem wärmeerzeugenden Gegenstand oder einer solchen Einheit zu einer Kühleinrichtung aus einem anderen Material zu leiten.

Es gibt verschiedene Bereiche, in denen Wärmeleiter sehr hoher thermischer Leitfähigkeit erforderlich sind. 15 Ein Beispiel ist in sogenannten "Zwischensendern" für Netzwerke von Lichtleitfasern. Es werden Signale durch Laserlicht über sehr große Entfernungen durch die Fasern solcher Netzwerke übertragen. Da die Intensität solcher Signale über mehrere Kilometer beträchtlich abnimmt, ist es erforderlich, "Zwischensender" periodisch längs des Netzwerkes vorzusehen, um die Intensität des entlang des Netzwerkes übertragenen Lichtes zu erhöhen. In einem typischen Zwischensender dieser Art wird ein Fotodetektor benutzt, um das durch die 20 Lichtleitfaser übertragene geschwächte Signal in ein elektrisches Signal umzuwandeln, das dann verstärkt, durch eine lichtemittierende Diode in ein Lichtsignal umgewandelt und längs des nächsten Segmentes des Netzwerkes übertragen wird.

Um die erforderliche Anzahl von Zwischensendern zu minimieren, ist eine optimale Verstärkung des Signales in jeder Station erwünscht. Die Menge an Strahlungsenergie irgendeiner Art, die elektrisch erzeugt wird, ist 25 jedoch proportional zur vierten Dimension des benutzten Stromes. Während ein Teil einer solcher Strahlungsenergie in Form von Licht anfällt, geht der Rest als Wärme verloren. In irgendeinem einzelnen Zwischensender werden daher sehr große Wärmemengen erzeugt, die wirksame Wärmeleiter erfordern, um die Arbeitsfähigkeit des Zwischensenders aufrechtzuerhalten.

Trotz seiner sehr hohen Kosten wurde der Einsatz des natürlichen Typ IIA-Diamant als Wärmeleiter in diesen 30 Bereichen nicht ausgeschlossen, da die wirksamen wärmeleitenden Einheiten sehr klein sind, typischerweise etwa 1 mm auf einer Seite. Sind größere wärmeleitende Elemente erforderlich, dann werden Kostenbetrachtungen wichtig, und der Einsatz von natürlichem Diamant mag ausgeschlossen sein.

Konventionell unter hohem Druck hergestellter synthetischer Diamant von Edelsteinqualität ist billiger als 35 natürlicher Diamant. Synthetischer Diamant dieser Art mit hoher thermischer Leitfähigkeit kann jedoch nicht direkt in wirksamer Weise aus Graphit hergestellt werden, weil bei der Umwandlung eine tiefeschürfende Volumenkontraktion eintritt und dabei Fehler in die Kristallstruktur eingeführt werden. Durch chemische Dampfabcheidung bei geringem Druck hergestellter Diamant ist nicht einkristallin und hat beträchtlich geringere thermische Leitfähigkeiten, die üblicherweise in der Größenordnung von 12 Watt/cm²·°K bei etwa 300°K liegen (im folgenden manchmal als "Leitfähigkeit bei Raumtemperatur" bezeichnet).

40 In der US-PS 38 95 313 sind verschiedene Diamantmaterialien offenbart, die angeblich sehr hohe thermische Leitfähigkeiten haben, und die angeblich brauchbar sind als optische Elemente für Laserstrahlen sehr hoher Energie. Im einzelnen ist dort ausgeführt, daß synthetischer Diamant, der aus isotopisch reinem Kohlenstoff-12 oder Kohlenstoff-13 gewachsen ist, auf diese Weise brauchbar sein würde, wobei Leitfähigkeitswerte bei 45 Raumtemperatur im Bereich von 10 bis 20 Watt/cm²·°K genannt sind. Dies liegt in der Größenordnung von natürlichem Typ II-A Diamant sowie von durch chemische Dampfabcheidung hergestelltem Diamant. Es ist weiter vorgeschlagen, daß bei einer Temperatur von 70°K (-200°C), unterhalb der Temperatur flüssigen Stickstoffes, eine thermische Leitfähigkeit von mehr als 200 Watt/cm²·°K erhalten werden könne, vielleicht in Diamant, der eine hohe isotopische Reinheit aufweist, und der "relevante Eigenschaften hat, die sich eng den 50 Grenzen nähern, die von der Theorie für den perfekten Festkörperzustand vorhergesagt sind", (d. h. die in einkristalliner Form vorliegen). Es sind jedoch keine Verfahren zur Herstellung von solchem Diamant vorgeschlagen, und der Stand der Technik war bisher nicht in der Lage, solche Diamanten für die Öffentlichkeit hervorzubringen.

Die vorliegende Erfindung schafft ein Verfahren zum Herstellen von einkristallinem Diamant sehr hoher 55 chemischer und isotopischer Reinheit. Das Rohmaterial für solchen Diamant ist seinerseits Diamant, was die Volumenkontraktion beseitigt, die bei der Umwandlung von Graphit zu Diamant unter hohem Druck eintritt. Die thermische Leitfähigkeit des so hergestellten Diamant hat sich als höher erwiesen, als die irgendeiner Substanz, die derzeit bekannt ist, einschließlich natürlichem Typ IIA-Diamant und die auch höher ist als die Werte, die in der obigen US-PS 38 95 313 genannt sind. Dieser Diamant ist daher außerordentlich geeignet als Wärmeleiter sowie auf zahlreichen anderen Gebieten.

60 In einem ihrer Aspekte ist die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen von einkristallinem Diamant hoher isotoper Reinheit, umfassend die Stufen:

- A) Zubereiten von Diamant, der aus isotopisch reinem Kohlenstoff-12 oder Kohlenstoff-13 besteht und
- 65 B) Umwandeln dieses Diamant in einkristallinen Diamant durch Diffusion unter hohem Druck durch ein Metallkatalysator/Lösungsmittelmaterial zu einem Bereich, der einen Diamant-Kristallkeim enthält.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Verwendung von isotonenmäßig reinem Kohlenstoff-12 oder Kohlenstoff-13. Wie im folgenden erläutert, wurde festgestellt, daß die Zunahme hinsicht-

lich der thermischen Leitfähigkeit, sich aus der Verwendung chemisch und isotopenmäßig reinem Kohlenstoff ergibt, ungeheuer viel größer ist, als auf Grund von theoretischen Betrachtungen erwartet werden würde. Im allgemeinen sollte die isotopenmäßige Reinheit des Kohlenwasserstoffes mindestens 99,2 Gew.-% betragen, d. h. das andere Isotop sollte in einer Maximalmenge von 8 Teilen auf 1000 vorhanden sein. Eine isotopenmäßige Reinheit von mindestens 99,9 Gew.-% ist bevorzugt. Der Kohlenwasserstoff sollte auch einen hohen Grad chemischer Reinheit aufweisen.

Es können verschiedene Verfahren in Stufe A für die Herstellung von Diamant in isotopenmäßig reiner Form benutzt werden. So kann z. B. eine gasförmige Kohlenstoffverbindung, wie Kohlenmonoxid, in Kohlenstoff-12- und Kohlenstoff-13-Bestandteile getrennt werden über die Unterschiede im Diffusionsvermögen, und danach kann die Umwandlung in festen Kohlenstoff auf an sich bekannte Weise erfolgen, z. B. durch Verbrennung in einer reduzierenden Flamme im Falle von Kohlenmonoxid. Der so gebildete Kohlenstoff kann unter üblichen Bedingungen, die hohe Temperatur und hohen Druck einschließen oder durch chemische Dampfabscheidung in Diamant umgewandelt werden.

Alternativ können andere Verfahren benutzt werden, einschließlich der Schockbildung und chemischem Dampfabscheiden unter Bedingungen, die eine Mischung aus Diamant und Graphit erzeugen. In Verfahren der letzteren Art konzentrieren sich die Kohlenstoff-13-Bestandteile in der Diamantphase und die Kohlenstoff-12-Bestandteile in der Graphitphase. Andere Diamant-Vorläufer, die in angereicherter Form benutzt werden können, schließen pyrolytischen Graphit, amorphen oder glasartigen Kohlenstoff, flüssige Kohlenwasserstoffe und Polymere ein.

Es wird üblicherweise festgestellt, daß konventionelle Verfahren der Diamantbildung durch chemische Dampfabscheidung für die Zubereitung von isotopenmäßig reinem Diamant sehr geeignet sind. Bei solchen Verfahren wird eine Diamantschicht auf mindestens einem Substrat abgeschieden. Es kann irgendein für die Diamantabscheidung geeignetes Substratmaterial benutzt werden, wobei Beispiele solcher Materialien Bor, Bornitrid, Platin, Graphit, Molybdän, Kupfer, Aluminiumnitrid, Silber, Eisen, Nickel, Silizium, Aluminiumoxid und Siliziumdioxid sowie Kombinationen davon sind. Substrate aus metallischem Molybdän sind unter vielen Bedingungen besonders geeignet und werden häufig bevorzugt.

Das Verfahren zum chemischen Dampfabscheiden von Diamant auf einem Substrat ist bekannt, so daß die entsprechenden Einzelheiten hier nicht wiederholt werden müssen. Kurz gesagt, erfordert das Verfahren eine energiereiche Aktivierung einer Mischung aus Wasserstoff und einem Kohlenwasserstoff, üblicherweise Methan, woraufhin das Wasserstoffgas in atomaren Wasserstoff umgewandelt wird, der mit dem Kohlenwasserstoff unter Bildung elementaren Kohlenstoffes reagiert. Dieser Kohlenstoff scheidet sich auf dem Substrat in Form von Diamant ab. Die Aktivierung kann mit konventionellen Einrichtungen bzw. Mitteln erfolgen, einschließlich einer energiereichen Aktivierung, die atomaren Wasserstoff aus molekularem Wasserstoff erzeugt, wobei solche Einrichtungen thermische Einrichtungen einschließen, wie erhitzte Drähte, Flammen, Gleichstrom-Entladungseinrichtungen und Bestrahlungseinrichtungen, wie Mikrowellen- oder Hochfrequenzstrahlung oder ähnliches.

Thermische und insbesondere Glühfaden-Verfahren, die ein oder mehrere Heizeinheiten mit erhitzten Drähten oder Fäden benutzen, sind für die Zwecke der vorliegenden Erfindung häufig bevorzugt. Bei solchen Verfahren bestehen die Fäden üblicherweise aus metallischem Wolfram, Tantal, Molybdän und Rhenium, wobei wegen seiner relativ geringen Kosten und besonderen Eignung Wolfram häufig bevorzugt ist. Fadendurchmesser von 0,2 bis 1,0 mm sind üblich, wobei etwa 0,8 mm häufig bevorzugt werden. Abstände von Fäden zu Substrat(en) liegen allgemein in der Größenordnung von 5 bis 10 mm.

Die genannten Fäden werden üblicherweise auf Temperaturen von mindestens 2000°C erhitzt, und die optimale Substrattemperatur liegt im Bereich von 900 bis 1000°C. Der Druck im Abscheidegefäß wird im Bereich bis zu etwa 1 bar gehalten. Er liegt üblicherweise in der Größenordnung von etwa 1330 Pa. Die Mischung aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoff enthält Kohlenwasserstoff im allgemeinen in einer Menge bis zu 2 Vol.-%, auf der Grundlage der Gesamtgase. Für eine Beschreibung beispielhafter Verfahren zum chemischen Dampfabscheiden für die Diamantherstellung wird auf die US-PS 49 53 499 Bezug genommen.

Isotopenmäßig reiner Kohlenwasserstoff wird beim chemischen Dampfabscheiden benutzt, wenn dieses Verfahren angewendet wird. Um eine Verunreinigung zu vermeiden, ist es wesentlich, daß man eine Ausrüstung benutzt, die keinen natürlichen Kohlenstoff als Verunreinigung enthält. Zu diesem Zweck sollte die Kammer zum chemischen Dampfabscheiden aus Materialien konstruiert werden, die nicht in der Lage sind, Kohlenstoff zu lösen. Übliche Materialien dieser Art sind Quarz und Kupfer.

Von Kohlenstoff-12 und Kohlenstoff-13 wird üblicherweise das erstere aus verschiedenen Gründen bevorzugt. So kommt Kohlenstoff-12 in der Natur in sehr viel höheren Anteilen vor als Kohlenstoff-13, wobei der letztere üblicherweise in Mengen von nicht mehr als etwa 1 Gew.-% auftritt. Der Einsatz von Kohlenstoff-12 schließt daher minimale Kosten ein. Zweitens ist die thermische Leitfähigkeit umgekehrt proportional zum Quadrat der Massenzahl des Isotops, und Diamant, die aus Kohlenstoff-12 hergestellt ist, hat daher erwartungsgemäß eine thermische Leitfähigkeit, die um etwa 17% höher ist als die von Diamant, der aus Kohlenstoff-13 hergestellt ist. Bei einigen Anwendungen ist jedoch Kohlenstoff-13 bevorzugt, und seine Herstellung und sein Einsatz sind daher Teil der vorliegenden Erfindung.

Die Dicke der durch chemische Dampfabscheidung auf das Substrat aufgetragenen Diamantschicht ist nicht kritisch. Im allgemeinen ist geeignet, mindestens soviel Diamant abzuschneiden, wie erforderlich ist, um einen Einkristall der gewünschten Größe herzustellen. Die Herstellung einer größeren Menge von durch chemisches Dampfabscheiden gewonnenen Diamant zur Herstellung mehrerer Kristalle ist ebenfalls vorgesehen. Es ist möglich, das Produkt des chemischen Dampfabscheidens direkt in Diamant hoher thermischer Leitfähigkeit umzuwandeln, indem man eine Hochdruckeinrichtung benutzt, wobei der Diamant in Form einer Platte, eines Bleches oder zerbrochener Stücke eingesetzt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren wird jedoch am wirksamsten ausgeführt, wenn der isotopenmäßig reine Diamant zuerst zerkleinert wird.

abgeordnet. Das Gefäß war bis zu einem Druck von etwa 1330 Pa evakuiert, der Faden durch einen elektrischen Strom auf etwa 2000°C erhitzt und eine Mischung aus 98,5 Vol.-% Wasserstoff und 1,5% Methan wurde in das Gefäß geleitet. Das benutzte Methan war im wesentlichen verunreinigungsfrei und 99,9% davon enthielten das Kohlenstoffisotop 12. Die massenspektroskopische Analyse des erhaltenen Diamanten zeigte, daß 99,91% des darin enthaltenen Kohlenstoffes Kohlenstoff-12 waren.

Die thermische Leitfähigkeit von isotopisch reinem, durch chemisches Vakuumabscheiden erhaltenen Diamant wurde nach einer konventionellen Methode durch Spiegelungsnachweis thermischer Wellen gemessen, die erzeugt wurden durch einen modulierten Argonionenstrahl, der auf die Diamantkristalle auftraf. Die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur betrug etwa 12 Watt/cm² Kelvin. Eine Kontrollprobe aus in ähnlicher Weise durch chemisches Dampfabscheiden gebildetem Diamant, erhalten aus Methan, das die natürlich vorkommende Isotopenzusammensetzung aufwies (98,96% C-12 und 1,04% C-13) hatte im wesentlichen die gleiche Leitfähigkeit.

Der isotopenmäßig reine, durch chemisches Vakuumabscheiden erhaltene Diamant wurde zerkleinert und pulverisiert und als Kohlenstoffquelle für das Wachstum eines einkristallinen Diamant unter hohem Druck und hoher Temperatur benutzt. Im einzelnen wurde eine übliche Gurtvorrichtung bei 52 000 bar und 1400°C benutzt, wobei man eine Katalysator/Lösungsmittel-Mischung aus 95 Gew.-% Eisen und 5% Aluminium einsetzte. Ein kleiner (0,005 Karat) einkristalliner Diamantkeim normaler Isotopenzusammensetzung wurde zum Initiieren des Wachstums benutzt, und es wurde ein negativer Temperaturgradient von etwa 50°C zwischen dem durch chemisches Dampfabscheiden erhaltenen Diamant und dem Kristallkeim aufrechterhalten. Das Verfahren wurde fortgesetzt, bis ein Einkristall von 0,95 Karat erzeugt worden war. Durch Analyse wurde gezeigt, daß 99,93% des Kohlenstoffes darin das C-12-Isotop war.

Der Diamant wurde auf einer Standard-Diamantscheibe poliert, um den Kristallkeim zu entfernen, und seine Leitfähigkeit bei Raumtemperatur wurde mit denen verschiedener anderer Materialien verglichen, einschließlich einer einkristallinen Diamantprobe, die durch chemisches Dampfabscheiden erhalten worden war und die normale Isotopenverteilung aufwies. Es wurden folgende Ergebnisse in Watt/cm² K erhalten:

Isotopisch reiner C-12-Diamant (vorliegende Erfindung)	31,5
Vergleichsprobe	21,18
natürlich vorkommender Typ IIA-Diamant	21,2
durch chemisches Dampfabscheiden erhaltener Diamant	12,0
kubisches Bornitrid	7,6
Siliziumkarbid	4,9
Kupfer	4,0
Berylliumoxid	3,7
Borphanosphid	3,6
Aluminiumnitrid	3,2
Silizium	1,6
Aluminiumoxid	0,2

Die Leitfähigkeit des erfindungsgemäßen Diamanten bei Raumtemperatur ist somit um 48,7% größer als die der Vergleichsprobe. Sie ist auch sehr viel größer als die Leitfähigkeit irgendeines anderen Diamant — oder Nichtdiamantmaterials bei Raumtemperatur, das gemessen worden ist.

Bei 70° K, unterhalb des Siedepunktes von flüssigem Stickstoff, hat der erfindungsgemäße Diamant theoretisch eine Leitfähigkeit von etwa 2675 Watt/cm² K, was mehr als das 13fache des Minimalwertes ist, der in der obengenannten US-PS 38 95 313 vorhergesagt wurde.

Patentansprüche

- Verfahren zum Herstellen von einkristallinem Diamant hoher isotopischer Reinheit umfassend die Stufen:
 - Herstellen von Diamant, der aus isotopisch reinem Kohlenstoff-12 oder Kohlenstoff-13 besteht und
 - Umwandeln dieses Diamanten in einkristallinen Diamant durch Diffusion unter hohem Druck durch ein metallisches Katalysator/Lösungsmittelmaterial zu einem Bereich, der einen Diamant-Kristallkeim enthält.
- Verfahren nach Anspruch 1, worin der Kohlenstoff Kohlenstoff-12 ist.
- Verfahren nach Anspruch 2, worin das Produkt der Stufe A zerkleinert wird.
- Verfahren nach Anspruch 3, worin der Kohlenstoff zumindest 99,2% isotopisch rein ist.
- Verfahren nach Anspruch 4, worin der Diamant der Stufe A durch chemisches Dampfabscheiden hergestellt wird.
- Verfahren nach Anspruch 5, worin die für Stufe A angewendete Vorrichtung aus Materialien konstruiert ist, die im wesentlichen nicht in der Lage sind, Kohlenstoff zu lösen.
- Verfahren nach Anspruch 4, worin die durch Zerkleinerung erzielte Teilchengröße die von Diamantgrieß ist.
- Verfahren nach Anspruch 7, worin Stufe A bei einer Glühfadentemperatur von mindestens 2000°C, einer Substrattemperatur im Bereich von 900 bis 1000°C und einem Druck von etwa 1330 Pa ausgeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 8, worin die Glühfäden aus Wolfram und das Substrat aus Molybdän bestehen.
- Verfahren nach Anspruch 6, worin der Kohlenstoff im Kohlenwasserstoff mindestens zu 99,9% isotopisch rein ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, worin das in Stufe B benutzte Katalysator/Lösungsmittelmaterial eine Eisen/Aluminium-Mischung ist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, worin ein negativer Temperaturgradient in Stufe B zwischen dem umgewandelten Material und dem Abscheidungsbereich aufrechterhalten wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, worin das in Stufe B benutzte Katalysator/Lösungsmittelmaterial eine Mischung aus 95 Gew.-% Eisen und 5 Gew.-% Aluminium ist.
14. Verfahren nach Anspruch 13, worin der Temperaturgradient etwa 50°C beträgt.
15. Verfahren nach Anspruch 12, worin der Druck in Stufe B im Bereich von 50 000 bis 60 000 bar und die Temperatur im Bereich von etwa 1300 bis 1500°C liegt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, worin der Kristallkeim ein einkristalliner Diamant normaler Isotopenverteilung ist.
17. Verfahren nach Anspruch 16, worin der Teil des Diamantproduktes, der dem Kristallkeim zuzuordnen ist, durch Polieren entfernt wird.
18. Einkristalliner Diamant, bestehend aus mindestens 99,2 Gew.-% isotopisch reinem Kohlenstoff-12 oder Kohlenstoff-13, mit einer thermischen Leitfähigkeit bei 300° Kelvin, die mindestens 10% größer ist, als die von natürlichem Typ IIA-Diamant.
19. Diamant nach Anspruch 18, der aus Kohlenstoff-12 besteht.
20. Gegenstand, umfassend eine wärmeerzeugende Quelle in Kontakt mit dem Diamant nach Anspruch 18 als einem Wärmeleiter.
21. Schleifender Gegenstand, umfassend den Diamant nach Anspruch 18.
22. Lichtfilternder Gegenstand, umfassend den Diamant nach Anspruch 18 mit einer Nadellochöffnung darin.
23. Einkristalliner Diamant, bestehend zu mindestens 99,5 Gew.-% aus isotopisch reinem Kohlenstoff-12 oder Kohlenstoff-13, mit einer thermischen Leitfähigkeit bei 300° K, die mindestens 25% größer ist, als die von natürlichem Typ IIA-Diamant.
24. Einkristalliner Diamant, bestehend aus mindestens 99,9 Gew.-% isotopisch reinem Kohlenstoff-12 oder Kohlenstoff-13, mit einer thermischen Leitfähigkeit bei 300° K, die mindestens um 40% größer ist, als die von natürlichem IIA-Diamant.
25. Einkristalliner Diamant, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1.
26. Einkristalliner Diamant, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 2.
27. Einkristalliner Diamant, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 4.
28. Einkristalliner Diamant, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 10.
29. Einkristalliner Diamant, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 17.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.